

## METHOD FOR FINE PROCESSING GLASS SUBSTRATE, GLASS SUBSTRATE FOR FINE PROCESSING AND FINE PROCESSED GLASS PRODUCT

**Publication number:** JP2003073145

**Publication date:** 2003-03-12

**Inventor:** INOMATA HIROYUKI; KURACHI JUNJI; MITANI KAZUISHI; SAITO YASUHIRO

**Applicant:** NIPPON SHEET GLASS CO LTD

**Classification:**

- **International:** G02B1/00; C03C3/083; C03C3/091; C03C15/00; G02B3/00; G02B1/00; C03C3/076; C03C15/00; G02B3/00; (IPC1-7): C03C15/00; C03C3/083; C03C3/091; G02B1/00; G02B3/00

- **European:** C03C15/00

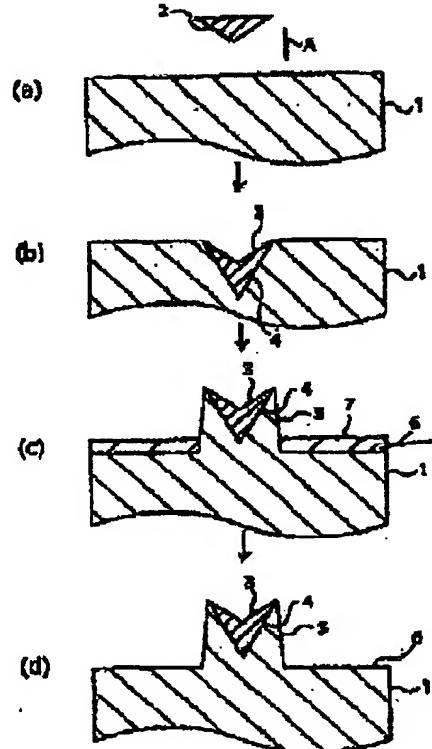
**Application number:** JP20010267123 20010904

**Priority number(s):** JP20010267123 20010904

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2003073145

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a fine processing method of a glass substrate capable of effectively forming a recessed/projected shape of which the height and width are controlled, at an arbitrary position on the surface of the glass substrate, and to provide a glass substrate for fine processing. **SOLUTION:** The method for fine processing a glass substrate comprises the steps of providing a region where the etching rate against the etching liquid used differs from other part on the surface and its vicinity, then treating the glass substrate chemically with the etching liquid to form recessed/projected shape on the surface of the glass substrate. The glass substrate for fine processing has a region where the etching rate against the etching liquid used differs from other part on the surface and its vicinity, and capable of forming recessed/projected shape on the surface of the glass substrate.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-73145

(P2003-73145A)

(43)公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51)Int.Cl'	識別記号	P I	マーク(参考)
C 03 C 15/00		C 03 C 15/00	Z 4 G 0 5 9
			B 4 G 0 6 2
	3/083	3/083	
	3/091	3/091	
G 02 B 1/00		G 02 B 1/00	

審査請求 未請求 請求項の数31 O.L (全 16 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2001-287123(P2001-287123)

(22)出願日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

(72)発明者 猪又 宏之

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72)発明者 倉知 浩史

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(74)代理人 100078732

弁理士 大谷 保

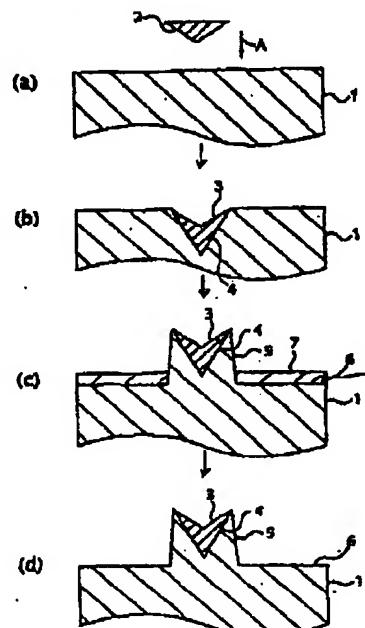
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 ガラス基材の微細加工方法、微細加工用ガラス基材及び微細加工ガラス製品

## (57)【要約】

【課題】 ガラス基材表面の任意の位置に、高さや幅が制御された凹凸形状を効率よく形成させるガラス基材の微細加工方法及び微細加工用ガラス基材を提供すること。

【解決手段】 ガラス基材の表面とその近傍に、使用するエッティング液に対するエッティングレートが他の部分と異なる領域を設け、次いでこのガラス基材を当該エッティング液により化学的エッティング処理して、ガラス基材表面に凹凸を形成させるガラス基材の微細加工方法、及びガラス基材の表面とその近傍に、使用するエッティング液に対するエッティングレートが他の部分と異なる領域を有し、かつ当該エッティング液による化学的エッティング処理により、ガラス基材表面に凹凸を形成し得る能力を有する微細加工用ガラス基材である。



(2)

特開2003-73145

2

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基材の表面及びその近傍に、使用するエッティング液に対するエッティングレートが他の部分と異なる領域を設け、次いでこのガラス基材を当該エッティング液により化学的エッティング処理して、ガラス基材表面に凹凸を形成させることを特徴とするガラス基材の微細加工方法。

【請求項2】 ガラス基材の表面及びその近傍に圧縮応力部及び／又は低密度部を形成して、使用するエッティング液に対するエッティングレートが他の部分と異なる領域を設ける請求項1記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項3】 ガラス基材の表面及びその近傍に物理的又は化学的方法により圧縮応力部を形成する請求項2記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項4】 ガラス基材の表面及びその近傍にレーザービームの照射により低密度部を形成する請求項2記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項5】 ガラス基材表面の所定個所に外力を印加し、該表面及びその近傍に圧縮応力部を物理的に形成し、化学的エッティング処理によりガラス基材表面に凸形状を形成させる請求項3記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項6】 ガラス基材表面の所定個所に1個又は複数個の圧子を押し当てて外力を印加する請求項5記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項7】 ガラス基材表面の所定個所に圧子を等間隔で押し当てて外力を印加し、化学的エッティング処理によりガラス基材表面に凸形状を規則的に形成させる請求項6記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項8】 ガラス基材表面の所定個所に圧子を押し当てながら、該圧子とガラス基材とを相対的に移動させて外力を印加し、化学的エッティング処理によりガラス基材表面に凸形状をストライプ状に形成させる請求項6又は7記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項9】 ガラス基材表面の所定個所に、圧子として所定のピッチを有する凸パターンを刻んだ金型を用い、該凸パターンを押し当てて外力を印加しながら移動させる請求項6又は7記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項10】 圧縮応力部がガラス基材表面から、深さ方向0.02～2.0μmにわたる領域に存在する請求項5ないし9のいずれかに記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項11】 圧縮応力部を形成後、化学的エッティング処理を施す前に、外力印加部の中央近傍に生じた凹みを研磨により除去する請求項5ないし10のいずれかに記載の微細加工方法。

【請求項12】 ガラス基材表面に、所定形状のマスクパターンを設け、該ガラス基材を化学強化処理し、その表面及びその近傍に圧縮応力部を化学的に形成したの

ち、マスクパターンを除去し、化学的エッティング処理によりガラス基材表面に凸形状を形成させる請求項3記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項13】 Li, O及び／又はNa, Oを含むガラス基材を用い、アルカリ金属イオンを含む処理浴中でイオン交換し、化学強化処理する請求項12記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項14】 圧縮応力部がガラス基材表面から、深さ方向2.0～200μmにわたる領域に存在する請求項12又は13記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項15】 ガラス基材表面の所定個所にレーザービームを照射し、ガラスの転移点温度以上に加熱したのち、冷却して該ガラス基材の表面及びその近傍に低密度部を形成し、化学的エッティング処理によりガラス基材表面に凹形状を形成させる請求項4記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項16】 低密度部がガラス基材表面から、深さ方向2.0～200μmにわたる領域に存在する請求項15記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項17】 ガラス基材として、SiO<sub>2</sub>及び1モル%以上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含み、かつSiO<sub>2</sub>含有量とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量との差(SiO<sub>2</sub>含有量 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量)が4.0～6.7モル%であるガラス母材を用い、酸性液で化学的エッティング処理する請求項1ないし16のいずれかに記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項18】 酸性液のpHが5以下である請求項17記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項19】 酸性液がフッ素イオンを含む請求項17又は18記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項20】 酸性液が硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、スルファミン酸、シュウ酸、酒石酸、リンゴ酸及びクエン酸の中から選ばれる少なくとも一種を添加したものである請求項17、18又は19記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項21】 酸性液による化学的エッティング処理後、この化学的エッティング処理により形成したガラス表面の変質層をアルカリ性水溶液で洗浄処理する請求項17ないし20のいずれかに記載のガラス基材の微細加工方法。

【請求項22】 ガラス基材の表面及びその近傍に、使用するエッティング液に対するエッティングレートが他の部分と異なる領域を有し、かつ当該エッティング液による化学的エッティング処理により、ガラス基材表面に凹凸を形成し得る能力を有することを特徴とする微細加工用ガラス基材。

【請求項23】 ガラス基材の表面及びその近傍に、使用するエッティング液に対するエッティングレートが他の部分と異なる圧縮応力部及び／又は低密度部を有し、かつ当該エッティング液による化学的エッティング処理により、ガラス基材表面に凸形状及び／又は凹形状を形成し得る

50

(3)

特開2003-73145

3

能力を有する請求項2記載の微細加工用ガラス基材。  
【請求項24】ガラス基材が、SiO<sub>2</sub>及び1モル%以上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含み、かつSiO<sub>2</sub>含有量-A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量4.0~6.7モル%のガラス母材からなり、エッティング処理を酸性液で行う請求項2又は23記載の微細加工用ガラス基材。

【請求項25】ガラス基材を構成するガラス母材のSiO<sub>2</sub>含有量が4.5モル%以上で、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が1.5モル%以下である請求項24記載の微細加工用ガラス基材。

【請求項26】ガラス基材の表面及びその近傍に圧縮応力部を有し、該ガラス基材表面を最初に1μm化学的エッティング処理した際に、高さ0.06~1μmの凸部を形成し得る請求項2ないし25のいずれかに記載の微細加工用ガラス基材。

【請求項27】SiO<sub>2</sub>含有量-A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が4.7~5.7モル%である請求項24、25又は26記載の微細加工用ガラス基材。

【請求項28】ガラス基材を構成するガラス母材がアルカリ土類金属酸化物3~18モル%を含む請求項24ないし27のいずれかに記載の微細加工用ガラス基材。

【請求項29】アルカリ土類金属酸化物の含有量が3~11モル%である請求項28記載の微細加工用ガラス基材。

【請求項30】ガラス基材の表面及びその近傍に規則的な圧縮応力部及び/又は低密度部を有し、化学的エッティング処理により、ガラス基材表面に規則的な凸形状及び/又は凹形状パターンを形成し得る請求項23ないし29のいずれかに記載の微細加工用ガラス基材。

【請求項31】請求項1ないし21のいずれかに記載の微細加工方法により、表面に凹凸を形成したことを特徴とする微細加工ガラス製品。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス基材の微細加工方法、微細加工用ガラス基材及び微細加工ガラス製品に関する。さらに詳しくは、本発明は、ガラス基材の表面及びその近傍にエッティングレートが他の部分と異なる領域を形成し、他の部分とのエッティングレートの差を利用して化学的エッティング処理により、ガラス基材表面に凸形状や凹形状を形成させるガラス基材の微細加工方法、ガラス基材表面に凸形状や凹形状を形成させる微細加工方法に好適に使用し得る微細加工用ガラス基材、及び前記微細加工方法によって得られ、回折格子やマイクロレンズなどの微小光学素子などとして好適な微細加工ガラス製品に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】近年、情報技術(IT)などの産業技術革命に伴い、ガラス表面をμmやnmのオーダーで微細加工する技術が要求されるようになってきた。例えば種

10

4

々の光学装置に用いられるマイクロレンズ、マイクロプリズム、回折格子などの微小光学素子においては、μmオーダーで制御された凹凸パターンを形成したものが求められている。そして、ガラス表面に、このようなμmオーダーで制御された凹凸パターンを形成させる加工方法としては、従来、(1)金型に樹脂層やソルゲル膜を介してガラス基板を押し当て、硬化させて金型の形状を転写させるエンボス法、(2)レーザービームやイオンビームなどで直接にガラス基板をドライエッティングする方法、(3)ガラス基板表面に設けられたフォトレジスト膜に選択露光を施し、現像処理してレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとしてエッティングするフォトリソグラフィー法など、様々な加工方法が検討されている。しかしながら、前記(1)の樹脂層やソルゲル膜を用いるエンボス法は、材料面から見て耐熱性が不充分であり、また(2)のレーザービームやイオンビームによるエッティング法及び(3)のフォトリソグラフィーにおいては、いずれもプロセスが煩雑であったり、コストが高くなるなどの問題があった。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、ガラス基材表面の任意の位置に、高さや幅が制御された凹凸形状を効率よく形成させる工業的に有利なガラス基材の微細加工方法、及びガラス基材表面に凹凸形状を形成させる微細加工方法に好適に使用し得る微細加工用ガラス基材を提供することを目的とするものである。

##### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ガラス基材の表面及びその近傍に、使用するエッティング液に対するエッティングレートが他の部分と異なる領域を設け、このガラス基材を化学的エッティング処理することにより、ガラス基材表面に凹凸を効率よく形成させ得ることを見出した。

【0005】また、ガラス基材の表面及びその近傍に、前記エッティングレートが他の部分と異なる領域を有し、化学的エッティング処理によりガラス基材表面に凹凸を形成し得る能力を有するガラス基材、特にSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含み、SiO<sub>2</sub>含有量とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量との差、すなわち(SiO<sub>2</sub>含有量-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量)が特定の範囲にあり、かつ酸性液で化学的エッティング処理し得るガラス基材が、微細加工用ガラス基材として好適であるとを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0006】すなわち本発明は、(1)ガラス基材の表面及びその近傍に、使用するエッティング液に対するエッティングレートが他の部分と異なる領域を設け、次いでこのガラス基材を当該エッティング液により化学的エッティング処理して、ガラス基材表面に凹凸を形成させることを

50

(4)

特開2003-73145

5

特徴とするガラス基材の微細加工方法、(2)ガラス基材の表面及びその近傍に圧縮応力部及び/又は低密度部を形成し、使用するエッティング液に対するエッティングレートが他の部分と異なる領域を設ける上記(1)項記載のガラス基材の微細加工方法、(3)ガラス基材の表面及びその近傍に物理的又は化学的方法により圧縮応力部を形成する上記(2)項記載のガラス基材の微細加工方法、(4)ガラス基材の表面及びその近傍にレーザービームの照射により低密度部を形成する上記(2)項記載のガラス基材の微細加工方法、(5)ガラス基材表面の所定箇所に外力を印加し、該表面及びその近傍に圧縮応力部を物理的に形成し、化学的エッティング処理によりガラス基材表面に凸形状を形成させる上記(3)項記載のガラス基材の微細加工方法、(6)ガラス基材表面に、所定形状のマスクパターンを設け、該ガラス基材を化学強化処理し、その表面及びその近傍に圧縮応力部を化学的に形成したのち、マスクパターンを除去し、化学的エッティング処理によりガラス基材表面に凸形状を形成させる上記(3)項記載のガラス基材の微細加工方法。

(7)ガラス基材表面の所定箇所にレーザービームを照射し、ガラスの転移点温度以上に加熱したのち、冷却して該ガラス基材の表面及びその近傍に低密度部を形成し、化学的エッティング処理によりガラス基材表面に凹形状を形成させる上記(4)項記載のガラス基材の微細加工方法、(8)ガラス基材として、 $\text{SiO}_2$ 及び1モル%以上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含み、かつ $\text{SiO}_2$ 含有量-A $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量が40~67モル%であるガラス母材を用い、酸性液で化学的エッティング処理する上記(1)~(7)項記載のガラス基材の微細加工方法、(9)ガラス基材の表面及びその近傍に、使用するエッティング液に対するエッティングレートが他の部分と異なる領域を有し、かつ当該エッティング液による化学的エッティング処理により、ガラス基材表面に凹凸を形成し得る能力を有することを特徴とする微細加工用ガラス基材、(10)ガラス基材の表面及びその近傍に、使用するエッティング液に対するエッティングレートが他の部分と異なる圧縮応力部及び/又は低密度部を有し、かつ当該エッティング液による化学的エッティング処理により、ガラス基材表面に凸形状及び/又は凹形状を形成し得る能力を有する上記

(9)項記載の微細加工用ガラス基材、(11)ガラス基材が、 $\text{SiO}_2$ 及び1モル%以上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含み、かつ $\text{SiO}_2$ 含有量-A $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量40~67モル%のガラス母材からなり、エッティング処理を酸性液で行う上記(9)、(10)項記載の微細加工用ガラス基材、及び(12)上記(1)~(8)項記載の微細加工方法により、表面に凹凸を形成したこととを特徴とする微細加工ガラス製品、を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】まず、本発明のガラス基材の微細加工方法について説明する。本発明のガラス基材の微細

6

加工方法は、ガラス基材の表面及びその近傍に、使用するエッティング液に対するエッティングレートが他の部分と異なる領域を設け、次いでこのガラス基材を当該エッティング液により化学的エッティング処理して、ガラス基材表面に凹凸を形成させる方法である。ここで、エッティングレートが他の部分と異なる領域を設けるには、例えばガラス基材の表面とその近傍に圧縮応力部及び/又は低密度部を形成すればよい。

【0008】本発明者らは、前記圧縮応力部は、他の部分に比べて化学的エッティング速度が遅いことを見出した。この理由については必ずしも明確ではないが、例えば外部より圧力を印加し、ガラス基材の表面近傍に圧縮応力部を物理的に形成した場合には、該圧縮応力部は他の部分に比べて密度が大きくなることも一つの要因と考えられる。また、本発明者らは、前記低密度部が他の部分に比べて化学的エッティング速度が速いことを見出した。本発明の微細加工方法は、このような化学的エッティング速度の差を利用して、ガラス基材表面に凸形状や凹形状を形成させる技術である。

【0009】ガラス基材の表面及びその近傍に圧縮応力部を形成させる方法としては、物理的方法と化学的方法とがある。物理的方法により、圧縮応力部を形成し、化学的エッティング処理してガラス基材に微細加工を施すには、例えばガラス基材表面の所定箇所に外力を印加して、該表面とその近傍に圧縮応力部を物理的に形成し、化学的エッティング処理により凸形状をガラス基材表面に形成させる方法を好ましく用いることができる。

【0010】また、化学的方法により、圧縮応力部を形成し、化学的エッティング処理して、ガラス基材に微細加工を施すには、例えばガラス基材表面に、所定形状のマスクパターンを設け、該ガラス基材を化学強化処理し、その表面とその近傍に圧縮応力部を化学的に形成したのち、マスクパターンを除去し、化学的エッティング処理により凸形状をガラス基材表面に形成させる方法を好ましく用いることができる。

【0011】一方、ガラス基材の表面及びその近傍に低密度部を形成させる方法としては、レーザービームを照射する方法を挙げることができる。このレーザービームの照射により低密度部を形成し、化学的エッティング処理して、ガラス基材に微細加工を施すには、例えば、ガラス基材表面の所定箇所にレーザービームを照射し、ガラスの転移点温度以上に加熱したのち、冷却して該ガラス基材の表面及びその近傍に低密度部を形成し、化学的エッティング処理により凹形状をガラス基材表面に形成させる方法を好ましく用いることができる。これらの微細加工操作については、後で詳述する。

【0012】本発明のガラス基材の微細加工方法においては、ガラス基材として、 $\text{SiO}_2$ 及び1モル%以上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含み、かつ $\text{SiO}_2$ 含有量-A $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量が40~67モル%であるガラス母材を用い、酸性

(5)

特開2003-73145

8

7

液で化学的エッティング処理することが、ガラス基材表面に凸形状や凹形状を効率的に形成させる点から有利である。

【0013】前記ガラス母材は、多成分系ガラスであって、 $\text{SiO}_2$ を主成分とし、かつ1モル%以上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ が含有されており、この $\text{Al}_2\text{O}_3$ は酸性溶液に溶出しやすいため、エッティング処理が促進される。ガラスに含まれる $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル濃度の差( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ )が小さくなる、すなわち耐酸性の弱い $\text{Al}_2\text{O}_3$ が相対的に多くなるに伴い、溶出が促進されエッティングレートが飛躍的に大きくなる。その一方で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は酸以外の薬品に対しては耐食性に優れている。

【0014】ガラス表面に圧子を用いて部分的に応力印加すると、その表面とその近傍には圧縮応力部が形成される(図1参照)。この圧縮応力部では、その他の通常部とは異なる化学的性質を示し、前記の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含有するガラスの表面に圧縮応力部を形成させると、エッティング処理を行った際にエッティングレート差が生じる。そのメカニズムは完全には明らかになっていないが、応力印加で形成した圧縮応力部ではガラスの結晶状態の変化、相変態、密度上昇等が生じ、緻密化したシロキサンネットワークがその他の成分の溶出を妨げる一方、その他の通常部では $\text{Al}_2\text{O}_3$ が酸性エッティング液により選択的にエッティングされると考えられる。

【0015】図5は、ガラス成分と1μmエッティングした際に形成される突起の高さ(突起形成効率)との関係を示すグラフである。前記の応力印加によって圧縮応力部を形成させたガラスをエッティング処理すると、この図5に示すように、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ が小さくなる、すなわち $\text{Al}_2\text{O}_3$ が相対的に多くなるに伴い、圧縮応力部には背の高い突起が形成される。これは $\text{Al}_2\text{O}_3$ が相対的に増えるに従い、通常部のエッティングレートは大きくなる一方で、圧縮応力部のエッティングレートの変化量は低く抑えられるためエッティングレート差が大きくなり、その結果背の高い凸形状の突起が形成される。

【0016】しかし、図5で示されるように、ガラスに含まれる $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル濃度の差( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ )がある値より小さくなると凸形状の突起の高さが再び低くなり始める。以上から、本発明の微細加工方法をガラス基材に用いるととのできる多成分系ガラスとして、モル%で表示したガラス中の $\text{SiO}_2$ 含有量と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量の差( $\text{SiO}_2$ 含有量- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量)は、ガラスの耐水性を劣化させないようにする観点から4.0モル%以上とするのが好ましく、さらにエッティング量に対して効率よく高い突起が得られるガラスとする観点から4.7モル%以上とするのが好ましい。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ のガラス中への多量の添加によって生じる耐酸性の低下を抑制し、かつガラスの溶融温度の上昇を抑制し、比較的低い溶融温度で組成均質性の高

いガラスとする観点から、 $\text{SiO}_2$ 含有量- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量の値は6.7モル%以下とするのが好ましく、さらにエッティング量に対して効率よく高い突起が得られるガラスとする観点から5.7モル%以下とするのが好ましい。

【0017】また、 $\text{SiO}_2$ 含有量は4.0モル%以上が好ましく、一方 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量は1モル%以上が肝要であるが、上限としては1.5モル%以下が好ましい。 $\text{SiO}_2$ は、本発明で用いるガラスの基本的構成成分であり、化学的耐久性の付与及び突起形成性の点から、4.0モル%以上が好ましい。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、ガラスの溶解性を確保し、均質なガラスとし、これにより突起形成の場所によるばらつきを小さくし得る点から、1.5モル%以下が好ましい。

【0018】本発明の微細加工方法において、ガラス基材に用いられるガラスの種類としては、 $\text{SiO}_2$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ を前述したような割合で含み、例えば、応力印加などによって、エッティングレートが低下した圧縮応力部を容易に形成でき、その後エッティング処理することによって突起が形成できるガラスであればよく、特に制限はない。このようなガラス基材の種類の例を挙げれば、アルミニケイ酸塩ガラス、アルミニホウケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス等から選択できる。また、ガラス基材の形状も用途に応じたものでよい。

【0019】前記のホウケイ酸塩ガラス等に含まれている $\text{B}_2\text{O}_3$ は、ガラス中で $\text{Al}_2\text{O}_3$ と同様の作用を示すと考えられ、ガラス基材に含まれていても本発明の実施には差し支えない。アルカリ土類金属酸化物( $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 及び $\text{BaO}$ )はガラス溶融時の溶解性を高める成分である。またこれらの金属酸化物が含まれることでエッティングレートが高くなることから、特に $\text{SiO}_2$ 含有量- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量が4.7～5.7モル%の範囲内のガラス基材には、アルカリ土類金属酸化物( $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 及び $\text{BaO}$ )を一種以上含有し、その合計のモル濃度は3モル%以上であることが好ましい。またガラスの耐失透性の低下を抑えるため、合計のモル濃度は1.8モル%以下、特に化学的耐久性の点から1.1モル%以下であることが好ましい。

【0020】また、このガラス基材に用いるこのできる多成分系ガラスには、所望によりアルカリ金属酸化物( $\text{Li}_2\text{O}$ 及び $\text{Na}_2\text{O}$ )を0～2.2モル%程度含有させることができる。これらのアルカリ金属酸化物はガラス溶融時の溶解性を高める成分である。本発明によるガラス表面に突起を形成させる方法は、アルカリ金属酸化物をほとんど含まない無アルカリガラスにも適用可能であり、また2.0モル%近く含んでいても突起形成が可能である。しかし、ガラスにアルカリ金属酸化物が多く含まれると化学的耐久性が悪化する恐れがあるため、2.2モル%以下とすることが好ましい。なお、これらのアルカリ金属酸化物をガラス中に含有させることにより、イオ

(6)

特開2003-73145

9

ン交換による化学強化が可能となり、後述の化学強化処理により、ガラス基材の表面とその近傍に圧縮応力部を形成することができる。

【0021】さらに、光学部材向けガラスとして好適に用いることができるよう、屈折率や着色を制御するためには  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $La_2O_3$  等の金属酸化物を一種以上含有することもできる。これらの他にも、本発明が要求している諸特性を損なわない範囲で他の金属酸化物等を適宜含有していてもよい。次に、本発明のガラス基材の微細加工方法において、ガラス基材表面の所定個所に外力を印加し、該表面及びその近傍に圧縮応力部を物理的に形成させるには、ガラス基材表面の所定個所に1個又は複数個の圧子を押し当てて外力を印加すればよい。この際、ガラス基材の所定個所に該圧子を等間隔で押し当て、圧縮応力部を設け、化学的エッティング処理により、ガラス基材表面に凸形状を規則的に形成させることができる。圧子の形状としては特に制限はなく、例えば複数個の圧子を押し付ける場合、華道用具の劍山型圧子などを用いることができる。なお、ここで圧子は、ガラス基材表面に大きな外力を容易かつ効率よく印加するために、その先端が鋭利な形状のものが好適に用いられる。

【0022】また、ガラス基材表面の所定個所に圧子を押し当てながら、該圧子とガラス基材とを相対的に移動させ、化学的エッティング処理により、凸形状をガラス基材表面にストライプ状に形成させることができる。この際、圧子としてカッターナイフや算盤珠のような回転自在な部材を用い、ガラス基材表面に押し当てながら移動させる方法などを行うことができる。また、遊離砥粒を圧縮空気でガラス基材表面に高速で吹き付け、遊離砥粒がガラス表面に衝突した箇所に圧縮応力部を形成することができる。

【0023】さらに、応力の印加に複数の圧子や転写したい形状を刻んだ金型を用いることで、複雑な形状の圧縮応力部を形成することができるので好ましい。例えば、圧子として、所定のピッチ、例えば  $1 \sim 1000 \mu m$  程度のピッチを有する凸パターンを刻んだ金型を用い、ガラス基材表面に該凸パターンを押し当てて外力を印加しながら移動させれば、金型と同じピッチで圧縮応力部を形成することができる。上述の応力の印加に用いられる圧子の材質は金属、金属酸化物、金属塗化物、ダイヤモンドまたはこれらの複合物から選ぶことができる。

【0024】加えて、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) のプローブは、SPMを操作してガラス基材の任意の位置に圧縮応力部を形成できるので好ましい。このようにして、外力の印加によりガラス基材の表面及びその近傍に物理的に形成された圧縮応力部は、ガラス基材表面から、深さ方向  $0.02 \sim 20 \mu m$  にわたる領域に存在する、即ち圧縮応力部の深さは  $0.02 \sim 20 \mu m$  の範囲

10

にあるのが好ましい。この深さが  $0.02 \mu m$  未満では突起はほとんど形成されず、また  $20 \mu m$  を超えるとガラス基材にクラックが発生しやすくなる。さらに、この圧縮応力部の幅としては特に制限はないが、ガラス基材表面において  $1 \sim 500 \mu m$  程度が好ましい。

【0025】本発明においてガラス表面に付与される圧縮応力部は、深くかつ大きな圧縮応力が形成されている場合は、偏光顕微鏡法により確認することができる場合があるが、通常このような簡便な測定により明瞭に確認できない場合が多い。

【0026】ガラス基材表面にカッターナイフの刃を手作業で押し付け掻引する方法でも圧縮応力部を形成することが十分可能であるが、圧子を押し付ける応力の強さは、形成する圧縮応力部の深さに影響するため制御することがより望ましい。例えば前記SPMの他にスクランチ試験機やピッカース硬度計などが利用できる。この他にも圧子に超音波を印加しながら行うこともできる。ガラス基材表面が水でぬれた状態で外力を印加すると、局部的に大きな応力がガラス表面にかかり微小な傷が生じた場合に、そこから水が基材内部に入り込みクラックを成長させてるので、圧子による外力の印加は乾燥空気下で行う方が好ましい。

【0027】圧子を押し当てて圧縮応力部を形成すると、後述の図1に示すような凹み部が形成されるため、この凹み部を残存させた状態でエッティング処理した場合は、突起の断面形状は、該図1に示すように、略V字状またはカルデラ状になる場合がある。したがって、必要に応じて外力印加部の中央近傍に生じた凹み部を表面処理により除去した後に、エッティング処理を施すようにしても良い。表面処理としては、ガラス基材表面に傷等が付かないようにする必要があり、したがってガラス基材の硬度と同等またはそれ以下の硬度を有する遊離砥粒を使用して研磨するのが好ましく、また、遊離砥粒は球形であるのが好ましく、例えばコロイダルシリカを使用することができる。

【0028】本発明の微細加工方法においては、ガラス基材として、前述の  $TiO_2$  と  $Al_2O_3$  を必須成分とするガラス母材を用いる場合には、エッティング液として酸性液が使用される。この酸性液は、ガラス基材から  $SiO_2$  以外の成分を選択的に溶出することが必要であり、さらに前記エッティング液によるエッティング処理で圧縮応力部とそれ以外の通常部とで前記の選択的溶出量が異なることが求められる。

【0029】そのため、エッティング液は pH 5以下の水溶液であることが好ましい。エッティング処理によりガラス基材中から選択的に溶出されるのは  $Al_2O_3$  などの耐酸性の低い成分であることから、エッティング液は酸性寄りであることが求められる。このようなエッティング液として、フッ素イオンを含有する酸性の水溶液、例えばフッ化水素酸水溶液を用いることができる。

(7)

特開2003-73145

11

【0030】また、この酸性のエッティング液には、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、スルファミン酸、シュウ酸、酒石酸、リンゴ酸及びクエン酸の中から選ばれる少なくとも一種が添加されたものを使用することができる。このように、酸性エッティング液でエッティング処理を行うと、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などガラスを構成する成分の一部がエッティング液に溶出し、ガラス基材表面にSiO<sub>2</sub>骨格が残った変質層が形成される。そこで前記エッティング液でのエッティング処理の後、pH 7以上のアルカリ性水溶液でさらに洗浄処理することができる。これにより、前記変質層を除去することができる。

【0031】こうして、ガラス基材の表面に部分的に外力を印加し、次いで化学的にエッティング処理することにより、前記ガラス基材表面に凸型形状の突起を形成することができる。物理条件により、突起の位置や高さを制御できるため、光学部品用いるガラス基材の表面微細加工技術として利用することができる。一方、本発明のガラス基材の微細加工方法において、ガラス基材表面に、所定形状のマスクパターンを設け、該ガラス基材を化学強化処理し、その表面及びその近傍に圧縮応力部を化学的に形成するには、例えばLi<sub>2</sub>O及び/又はNa<sub>2</sub>Oを含むガラス基材を用い、アルカリ金属イオンを含む処理浴中でイオン交換し、化学強化処理すればよい。

【0032】ガラス基材中のLi<sub>2</sub>Oは、ガラス基材表面層部で、イオン交換処理浴中の主としてNa<sup>+</sup>イオンやK<sup>+</sup>イオンとイオン交換されることにより、Na<sub>2</sub>Oは、イオン交換処理浴中のK<sup>+</sup>イオンとイオン交換されることにより、該ガラス基材は化学強化され、その表面とその近傍に圧縮応力部が化学的に形成される。この際、処理温度は、例えばNaNO<sub>3</sub>とKNO<sub>3</sub>の混合塩を用いる場合、350～400℃程度である。マスクパターンとしては、このイオン交換による化学強化処理に耐えることができ、かつ化学強化処理後、除去し得るものであればよく、特に制限はない。

【0033】このようにして化学強化処理後、マスクパターンを除去し、前述と同様に酸性液を用いて化学的エッティング処理することにより、ガラス基材表面に、所定パターンの凸形状を形成することができる。この化学強化処理による圧縮応力部は、ガラス基材表面から、深さ方向20～200μmにわたる領域に存在することが好ましい。なお、この圧縮応力部の深さの測定法は、前述したとおりである。

【0034】さらに、ガラス基材表面にレーザービームを照射して、該ガラス基材の表面及びその近傍に低密度部を形成させるには、例えば所定のパターンに沿ってレーザービームを走査させ、ガラスの転移点以上に加熱したのち、空気などにより強制冷却する方法を用いることができる。これにより、ガラス基材の表面とその近傍に、ガラスのいわゆる網目構造がよりルーズに変化した低密度部が形成される。この低密度部は、他の部分より

10

12

も化学的エッティングしやすく、したがって、前述と同様に酸性液を用いて化学的エッティング処理することにより、ガラス基材表面に所定パターンの凹形状を形成させることができる。

【0035】このレーザービームの照射により生じた低密度部は、ガラス基材表面から、深さ方向20～200μmにわたる領域に存在することが好ましく、幅は、通常3～35μm程度である。また、レーザービームの強度は5～700mJ程度で充分である。本発明の微細加工方法においては、このレーザービームを照射する方法と、前述の外力を印加する方法を併用し、ガラス基材の表面及びその近傍に圧縮応力部及び低密度部の両方を形成させることができ。図1は、本発明のガラス基材の微細加工方法の一例を示す工程図であって、ガラス基材表面に点状凸部を形成させる場合である。図1(a)は、ガラス基材1に圧子2により外力を印加(A)する状態を示し、(b)は、ガラス基材1に圧子2を押し当てて外力を印加した際に生じる凹み面3及び圧縮応力付与部4を示す。(c)は前記(b)工程で得られたガラス基材に化学的エッティング処理を施し、圧縮応力付与部4を含む凸形状5が形成された状態を示す。なお、6は化学的エッティング処理により生成した変質層であり、7は酸変質層の表面である。(d)は、前記(c)工程で得られたガラス基材1にアルカリ水溶液による洗浄処理を施し、変質層6を除去した状態を示す。なお、前記(b)工程と(c)工程の間に、所望により、凹み面3を研磨処理して、凹みを除去する工程を設けることができる。

【0036】図2は、本発明のガラス基材の微細加工方法の異なる例を示す工程図であって、ガラス基材1表面にストライブ状凸部を形成させる場合である。図2(a)は、ガラス基材1に圧子8を押し当て、かつ掃引しながら外力を印加(B)し、圧縮応力付与部9を形成した状態を示す。(b)は、前記(a)工程で得られたガラス基材1に化学的エッティング処理を施し、圧縮応力付与部9を含むストライブ状凸形状10が形成された状態を示す。なお、11は化学的エッティング処理により生成した変質層を示す。(c)は、前記(b)工程で得られたガラス基材1にアルカリ水溶液による洗浄処理を施し、変質層11を除去した状態を示す。

【0037】図3は、本発明のガラス基材の微細加工方法における凸部形成のメカニズムを示す説明図である。図3(a)で示すように、ガラス基材14の表面近傍に形成された圧縮応力付与部13は、圧子による外力の印加条件によりその形状、例えば深さ方向、水平方向の寸法などを調整することができる。この図では、ガラス表面から最大深さHを有するものを含んで図示されている。また、(b)で示されるように、化学的エッティング処理により、圧縮応力付与部13は深さ方向に浅くエッティングされ(エッティングレートがこの部分では、相対的

50

(8)

特開2003-73145

13

に小さい。）、圧縮応力付与部13以外の部分12は、圧縮応力付与部13より深くガラスがエッチングされる。これにより、圧縮応力付与部13に対応した凹凸パターンが形成される。なお、13'は凸部、12'は平坦部である。

【0038】変質層15は、ガラス中のアルカリ成分( $R_2O$ )やアルカリ土類成分( $R'2O$ )が選択的に溶出し、その結果微細な空隙を有すると考えられるシリカリッヂ成分からなるので、機械的性質に劣る。したがって、この変質層は除去することが好ましい。(c)は、前記変質層15をアルカリ性水溶液で溶解除去した後の状態を示す。このようにして、前記(a)の圧縮応力付与部13の形状に対応して凹凸が形成される。なお、13'は凸部、12'は平坦部である。

【0039】本発明のガラス基材の微細加工方法においては、圧縮応力付与を、点状、線状に行うことにより、ドット配列凸形状、ストライプバターン状凸形状をガラス基材表面に形成させることができる。圧縮応力付与点の間隔を傾斜的に変えることなどにより、種々の規則的に配列された凸形状を、フォトリソグラフィーの手法を用いることなく形成することができる。

【0040】本発明の微細加工用ガラス基材は、ガラス基材の表面近傍に、使用するエッチング液に対するエッチングレートが他の部分と異なる領域を有し、かつ当該エッチング液による化学的エッチング処理により、ガラス基材表面に凹凸を形成し得る能力を有するものである。具体的には、ガラス基材の表面及びその近傍に、使用するエッチング液に対するエッチングレートが他の部分と異なる圧縮応力部及び/又は低密度部を有し、かつ当該エッチング液による化学的エッチング処理により、

ガラス基材表面に凸形状及び/又は凹形状を形成し得る\*

第1表

	ガラス組成(モル%)												
	$SiO_2 - Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$Al_2O_3$	MgO	CaO	BaO	$Li_2O$	$Ba_2O$	$Fe_2O_3$	TiO <sub>2</sub>	ZnO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
組成1	54.8	64.8	0.0	10.0	2.9	4.2	0.0	7.4	10.6	0.1	0.0	0.0	0.0
組成2	70.7	71.6	0.0	0.9	6.0	8.4	0.0	0.0	13.0	0.1	0.0	0.0	0.0
組成3	56.8	65.8	0.0	9.0	2.9	4.2	0.0	7.4	10.6	0.1	0.0	0.0	0.0
組成4	57.0	68.7	10.0	9.7	2.6	7.4	3.3	0.0	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0
組成5	54.0	62.2	18.0	8.2	0.1	0.1	13.0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0
組成6	55.8	57.0	0.0	1.2	7.4	0.0	7.4	11.0	8.0	0.0	2.0	3.0	3.0
組成7	52.9	63.8	0.0	10.9	4.8	4.5	0.0	7.4	9.1	0.1	0.0	0.0	0.0
組成8	60.6	67.5	0.0	6.9	4.3	6.3	0.0	5.9	9.1	0.1	0.0	0.0	0.0
組成9	48.6	59.5	0.0	10.9	3.1	4.5	0.0	8.8	13.0	0.1	0.0	0.0	0.0

## 【0045】実施例1

先端が曲率半径5μmの球面形状であるダイヤモンド圧子を、レスカ製スクランチ試験機CSR-02型を用いて組成1のガラス基材表面に押し当て直線状に掃引し、

(9)

特開2003-73145

15

これにより凹み部を有する圧縮応力部を形成した。このガラス基材をpH 2.8のフッ酸水溶液に浸漬し、さらにpH 1.2のアルカリ性水溶液に浸漬することにより13 μmエッチングし、実施例1の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計（Tencor社製「Alpha-step 500型」）で観察したところ、圧縮応力部を形成した部分に沿って高さ6.8 μmで断面が山形の尾根状突起が形成されていた。

## 【0046】実施例2

ガラス基材に組成3を用い、実施例1と同様の方法で圧縮応力部を形成し、1.0 μmエッチングして実施例2の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計で観察したところ、圧縮応力部を形成した部分に沿って高さ0.25 μmで断面が山形の尾根状突起が形成されていた。

## 【0047】実施例3

ガラス基材に組成4を用い、実施例1と同様の方法で圧縮応力部を形成し、3.5 μmエッチングして実施例3の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計で観察したところ、圧縮応力部を形成した部分に沿って高さ0.54 μmで断面が山形の尾根状突起が形成されていた。

## 【0048】実施例4

ガラス基材に組成5を用い、実施例1と同様の方法で圧縮応力部を形成し、3.0 μmエッチングして実施例4の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計で観察したところ、圧縮応力部を形成した部分に沿って高さ1.1 μmで断面が山形の尾根状突起が形成されていた。

## 【0049】実施例5

ガラス基材に組成6を用い、実施例1と同様の方法で圧縮応力部を形成し、0.26 μmエッチングして実施例5の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計で観察したところ、圧縮応力部を形成した部分に沿って高さ0.14 μmで断面が山形の尾根状突起が形成されていた。

## 【0050】実施例6

先端の刃厚が0.06 mmの市販のカッター刃（NTカッターL-500用）を、組成1のガラス基材表面に押し当て手作業で直線状に10本掻引し、これにより凹み部を有する圧縮応力部を形成した。このガラス基材をフッ酸水溶液に浸漬し、さらにpH 1.2のアルカリ性水溶液に浸漬することにより、2.5 μmエッチングし、実施例6の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計で観察したところ、圧縮応力部を形成した部分に沿って幅60 μm、高さ1.2 μmで断面が台形の尾根状突起が10本形成されていた。手作業で圧縮応力部を形成したにもかかわらず、どの突起も幅、高さ、形状ともに崩っていた。

## 【0051】実施例7

10

16

実施例6と同じカッター刃を、組成1のガラス基材に押し当て直線状に10本掻引し、これにより凹み部を有する圧縮応力部を形成した。この際、ガラス基材は位置をXY方向に10 μm単位で制御可能な試料台に載せており、直線状の圧縮応力部を120 μmピッチで形成させた。このガラス基材をpH 1.4のフッ酸と硫酸の混合水溶液に浸漬し、さらにpH 1.2のアルカリ性水溶液に浸漬することにより2.5 μmエッチングし、実施例7の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計で観察したところ、幅60 μm、高さ1.3 μmで断面が台形の尾根状突起が120 μmピッチで形成されていた。

## 【0052】実施例8

20

実施例6と同じカッター刃を、組成1のガラス基材に押し当て直線状に10本掻引し、これにより凹み部を有する圧縮応力部を形成した。この際、ガラス基材は位置をXY方向に10 μm単位で制御可能な試料台に載せており、直線状の圧縮応力部を120 μmピッチで形成させた。そしてこの後、コロイダルシリカが混入したスラリーを使用して50 nm研磨し、前記凹み部を除去した。次に、このガラス基材をフッ酸水溶液に浸漬し、さらにpH 1.2のアルカリ性水溶液に浸漬することにより2.5 μmエッチングし、実施例8の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計で観察したところ、幅60 μm、高さ1.2 μmで断面が台形の尾根状突起が120 μmピッチで形成されていた。実施例7と比較して、断面が台形状の突起の頂点部を平坦にすることはでき、一方研磨によって突起の幅や高さが変化することはなかった。

## 【0053】実施例9

30

ピッチ25 μm、深さ13 μmのV字溝が刻まれた10 mm角のシリコン製金型を、組成1のガラス基材にエッジを立てて押し当て溝の方向に掻引し、これにより圧縮応力部を形成した。このガラス基材をフッ酸水溶液に浸漬することにより2.5 μmエッチングし、実施例9の試験片を作製した。この試験片の表面形状をAFM（原子間力顕微鏡）で観察したところ、圧縮応力部を形成した部分に沿って幅10 μm、高さ1.2 μmで断面が山形の尾根状突起がピッチ25 μmを保ったまま形成されていた。

## 【0054】実施例10

40

バネ定数4.6 N/mで先端が曲率半径10 nmの球面形状であるダイヤモンドコートシリコン単結晶製AFM用プローブを、AFM装置（Thermo Microscopes社製「M5型」）を用いて組成1のガラス基材表面に押し当て直線状に5本掻引し、これにより凹み部を有する圧縮応力部を1 μmピッチで形成した。このガラス基材をフッ酸水溶液に浸漬することにより0.5 μmエッチングし、実施例10の試験片を作製した。この試験片の表面形状をAFMで観察したところ、幅1 μ

50

(10)

特開2003-73145

17

m、高さ0.16 μmで断面が山形の尾根状突起が1 μmピッチで形成されていた。

#### 【0055】実施例11

粒径5 μmのアルミナ研磨剤を17 vol%含んだスラリーを、0.05 MPaの圧縮空気で90×2.0 mmのノズルから霧状に吹き出しながら、ノズルを25 mm/sの速さで組成1のガラス基材表面を走査して吹き付け、これにより凹み部を有する多数の圧縮応力部を形成した。そしてこの後コロイダルシリカが混入したスラリーを使用して60 nm研磨し、前記凹み部を除去した。このガラス基材をフッ酸水溶液に浸漬し、さらにpH 1.2のアルカリ性水溶液に浸漬することにより0.24 μmエッティングし、実施例11の試験片を作製した。そして、該試験片の表面形状をAFMで観察したところ、試験片の表面には10 μm角当たり84個の微小凸部が形成され、その形状は、底面が直径0.57 μmの略円形の山形形状であり、突起高さは0.13 μmであった。

#### 【0056】実施例12

実施例6と同じカッターノズルを、組成1のガラス基材表面に押し当て手作業で直線状に10本掃引し、これにより凹み部を有する圧縮応力部を形成した。このガラス基材をフッ酸と硫酸の混合水溶液(pH 1.4)に浸漬することにより1.0 μmエッティングし、実施例12の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計で観察したところ、圧縮応力部を形成した部分に沿って幅6.0 μm、高さ0.55 μmで断面が台形の尾根状突起が10本形成されていた。

#### 【0057】実施例13

ガラス基材に組成7を用い、実施例12と同様の方法で圧縮応力部を形成し、0.95 μmエッティングして実施例13の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計で観察したところ、圧縮応力部を形成した部分に沿って高さ0.71 μmで断面が山形の尾根状突起が形成されていた。

#### 【0058】実施例14

ガラス基材に組成8を用い、実施例12と同様の方法で圧縮応力部を形成し、1.1 μmエッティングして実施例14の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計で観察したところ、圧縮応力部を形成した部分に沿って高さ0.02 μmで断面が山形の尾根状突起が形成されていた。

#### 【0059】実施例15

ガラス基材に組成9を用い、実施例12と同様の方法で圧縮応力部を形成し、0.20 μmエッティングして実施例15の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計で観察したところ、圧縮応力部を形成した部分に沿って高さ0.10 μmで断面が山形の尾根状突起が形成されていた。

#### 【0060】実施例16

第1表の組成1で示される厚さ1 mmの表面が平滑なガ

10

18

ラス板(このガラスの50~350 °Cの線熱膨張係数は $9.0 \times 10^{-7} / ^\circ C$ である)の表面に50 mWの出力を有するビーム直径5 μmのレーザーを走査速度200 mm/sで照射した。その後、ガラス板をフッ化アンモニウム5重量%および濃硫酸5重量%の20 °Cのエッティング液に5分間漬けた。このガラス板をエッティング液から取り出して洗净乾燥し、触針式表面粗さ計でレーザ走査方向と垂直方向にガラス表面に形成された段差を測定したところ、略U字状の溝が形成されていることが確認された。溝の寸法は、幅1 μm最大深さ5 μmであった。レーザー照射部は、ガラスの温度がガラス転移点以上に加熱されその後すみやかに冷却されたので、密度の小さなガラス構造体に変化し、酸性の浴液に対して溶解(エッティング)されやすくなったことにより、ガラス表面に凹形状が形成できたものと考えられた。この実施例では、ガラス表面に圧縮応力部を付与して凸部を形成する場合に比べてより大きな凹凸をガラス表面に形成できることが分かった。ガラス表面に圧縮応力部の形成により、母材ガラスより化学エッティング処理しにくい部分を形成するとともに、近接した部分にレーザビームを照射して母材ガラスよりも化学エッティング処理しやすい部分を形成することは、アスペクト比などの突起の断面形状を広く選択することができる利点がある。

#### 【0061】比較例1

ガラス基材に組成2を用い、実施例1と同様の方法で圧縮応力部を形成し、2.7 μmエッティングして比較例1の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計で観察したが、圧縮応力部を形成した部分には突起が形成されていなかった。ガラスに含まれるAl, O, が少ないため、圧縮応力部での選択的溶出量の変化がほとんど起らなかったと考えられる。

#### 【0062】比較例2

組成1のガラス基材に実施例6と同様の方法で圧縮応力部を形成した。このガラス基材をpH 5.6のフッ酸とフッ化アンモニウムの混合水溶液に浸漬することにより1.0 μmエッティングし、比較例2の試験片を作製した。この試験片の表面形状を表面粗さ計で観察したが、圧縮応力部を形成した部分には突起が形成されていなかった。エッティング処理に用いたエッティング液が中性であり、耐酸性の低いAl, O, の選択的溶出が起らなかったと考えられる。

#### 【0063】比較例3

ピッチ2.5 μm、深さ1.3 μmのV字溝が刻まれた10 mm角のポリカーボネート製金型を、組成1のガラス基材にエッジを立てて押し当て溝の方向に掃引した。このガラス基材をフッ酸水溶液に浸漬することにより2.5 μmエッティングし、実施例9の試験片を作製した。この試験片の表面形状をAFMで観察したが、突起が形成されていなかった。ポリカーボネート樹脂はガラスと比較して柔らかいため、圧縮応力部を形成するのに十分な応

50

(II)

特開2003-73145

19

20

力を印加することができないと考えられる。以上の結果 \* [0064]  
を第2表にまとめて示す。

\* [表2]

図2表-1

例 ガラス 組成	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル%)	圧子	応力印加方法		引張り試験 に用いた 形状	引張り試験 の初期 速度 (mm/s)	引張り試験 の初期 荷重 (kgf/mm <sup>2</sup> )	引張り試験 の初期 時間 (min)	引張り試験 の初期 温度 (K)	引張り試験 の初期 湿度 (%)
			方 法	法 法						
実験料1 組成1	54.9	球形	球形の形状をもつた アルミニウムの柱 で圧子を押しつける	レジンを充てんした アルミニウムの柱 で圧子を押しつける	な し	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	1.0 mm/s	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	1.0	室温 6.6 km
実験料2 組成2	56.6	球形	球形の形状をもつた アルミニウムの柱 で圧子を押しつける	レジンを充てんした アルミニウムの柱 で圧子を押しつける	な し	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	0.0 mm/s	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	0.0	室温 0.2 km
実験料3 組成3	57.0	球形	球形の形状をもつた アルミニウムの柱 で圧子を押しつける	レジンを充てんした アルミニウムの柱 で圧子を押しつける	な し	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	1.0 mm/s	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	1.0	室温 0.14 km
実験料4 組成4	54.0	球形	球形の形状をもつた アルミニウムの柱 で圧子を押しつける	スクリュー式の引張 り試験機で引張り 力を印加する	な し	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	1.0 mm/s	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	1.0	室温 1.1 km
実験料5 組成5	55.8	球形	球形の形状をもつた アルミニウムの柱 で圧子を押しつける	スクリュー式の引張 り試験機で引張り 力を印加する	な し	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	0.2 mm/s	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	0.2	室温 0.14 km
実験料6 組成6	54.8	球形	球形の形状をもつた アルミニウムの柱 で圧子を押しつける	引張り試験機で引 張り力を印加する	な し	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	2.5 mm/s	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	2.5	室温 1.1 km
実験料7 組成7	54.8	球形	球形の形状をもつた アルミニウムの柱 で圧子を押しつける	引張り試験機で引 張り力を印加する	な し	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	2.5 mm/s	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	2.5	室温 0.4 km
実験料8 組成8	54.8	球形	球形の形状をもつた アルミニウムの柱 で圧子を押しつける	引張り試験機で引 張り力を印加する	な し	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	2.5 mm/s	引張り 試験 機 用 型 板 材 料	2.5	室温 1.1 km

[0065]

[表3]

(12) 特開2003-73145

21

22

第2表-2

番 号	ガラス 組成 (モル%)	応力印加方法 と子 田子	引張り試験に おける 結果		形状の 変化	形成された裂起 点
			引張り 強度 [N/mm <sup>2</sup> ]	引張り 強度 [kgf/cm <sup>2</sup> ]		
実験B9 組成1	64.8	ビアセル入りV型 試験片を2段階で 引張り	無限の引張り強さ が2段階で 現れる。	なし	引張り 強度 [N/mm <sup>2</sup> ] 2.5	無限の引張り強さ が2段階で 現れる。
実験B10 組成1	64.8	アルミニウム ブリッジを用いて 引張り	引張り強度が 徐々に増加する。 引張り強度は 約100 N/mm <sup>2</sup> で 現れる。	なし	引張り 強度 [N/mm <sup>2</sup> ] 0.5	引張り強度が 徐々に増加する。 引張り強度は 約100 N/mm <sup>2</sup> で 現れる。
実験B11 組成1	64.8	粒子径40 μmのア ルミニウム粉を 引張り	引張り強度が 徐々に増加する。 引張り強度は 約100 N/mm <sup>2</sup> で 現れる。	なし	引張り 強度 [N/mm <sup>2</sup> ] 0.24	引張り強度が 徐々に増加する。 引張り強度は 約100 N/mm <sup>2</sup> で 現れる。
実験B12 組成1	64.8	先端の刃物が、引 張り強度を手作業で 引き	引張り強度が 徐々に増加する。 引張り強度は 約100 N/mm <sup>2</sup> で 現れる。	なし	引張り 強度 [N/mm <sup>2</sup> ] 1.0	引張り強度が 徐々に増加する。
実験B13 組成7	62.9	先端の刃物が、引 張り強度を手作業で 引き	引張り強度が 徐々に増加する。 引張り強度は 約100 N/mm <sup>2</sup> で 現れる。	なし	引張り 強度 [N/mm <sup>2</sup> ] 0.95	引張り強度が 徐々に増加する。
実験B14 組成8	60.6	先端の刃物が、引 張り強度を手作業で 引き	引張り強度が 徐々に増加する。 引張り強度は 約100 N/mm <sup>2</sup> で 現れる。	なし	引張り 強度 [N/mm <sup>2</sup> ] 1.1	引張り強度が 徐々に増加する。
実験B15 組成9	48.6	先端の刃物が、引 張り強度を手作業で 引き	引張り強度が 徐々に増加する。 引張り強度は 約100 N/mm <sup>2</sup> で 現れる。	なし	引張り 強度 [N/mm <sup>2</sup> ] 0.20	引張り強度が 徐々に増加する。

〔0066〕  
【表4】

(13)

特開2003-73145

23

24

序 数	試 験 名	成 分 組 成 (モル%)	エッチング量 (μm)	エッチング後の表面形狀 面 状	突起高さ		
					1	2	3
10	実験1	SiO <sub>2</sub> 70.1	2.1	突起は形成されなかった	—	—	—
10	実験2	SiO <sub>2</sub> 54.4	0.6	突起は形成された	—	—	—
20	実験3	SiO <sub>2</sub> 54.4	0.6	突起は形成された	—	—	—
30	比較1	SiO <sub>2</sub> 70.1	—	突起は形成されなかった	—	—	—
30	比較2	SiO <sub>2</sub> 54.4	—	突起は形成された	—	—	—
30	比較3	SiO <sub>2</sub> 54.4	—	突起は形成された	—	—	—

【0067】また、図5に、SiO<sub>2</sub>含有量-A1, O<sub>x</sub>含有量(モル%)と突起形成効率との関係をグラフで示し、図6に、実施例1及び比較例1におけるエッティング量と突起高さとの関係をグラフで示す。また図7に、突起形成効率に及ぼすアルカリ土類金属酸化物の合計含有量の影響をプロット図で示す。なお、突起形成効率は、1 μmエッティングした際に形成された突起の高さ(μm)で表した値である。

【0068】本発明の微細加工方法の圧縮応力部を形成する方法は、たとえばレーザビームスプリッタ用の透型回折格子素子の場合は格子周波数(ピッチ)が9～14 nm(70～110本/mm)の凹凸が要求され、反射型回折格子素子の場合は格子周波数(ピッチ)が0.8～3.3 nm(300～1200本/mm)の凹凸が要求され、このような光学素子をフォトリソグラフ

40  
45  
50

法のような高価な方法を用いることなく安価に製作するのに好ましい方法である。また、本発明の微細加工方法のレーザビームを照射する方法は、前者の圧縮応力を形成する方法に比較して、より大きななむち山谷の深さとそのピッチがより大きな寸法の規則的な凹凸形状をガラス表面に加工するのに好適である。

#### 【0069】

【発明の効果】本発明のガラス基材の微細加工方法によれば、ガラス基材の表面及びその近傍にエッティングレートが他の部分と異なる領域を設け、化学的エッティング処理することにより、ガラス基材表面の任意の位置に、高さや幅が制御された凹凸形状を、安価にかつ効率よく形成させることができる。この方法により作製された微細加工ガラス製品は、例えばマイクロレンズ、マイクロプリズム、回折格子などの微小光学素子などに好適に用いられる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガラス基材の微細加工方法の一例を示す工程図である。

20 【図2】本発明のガラス基材の微細加工方法の異なる例を示す工程図である。

【図3】本発明のガラス基材の微細加工方法における凸部形成のメカニズムを示す説明図である。

【図4】本発明の微細加工ガラス製品の異なる例を示す平面図及び正面図である。

【図5】実施例において、SiO<sub>2</sub>含有量-A1, O<sub>x</sub>含有量(モル%)と突起形成効率との関係を示すグラフである。

30 【図6】実施例1及び比較例1におけるエッティング量と突起高さとの関係を示すグラフである。

【図7】実施例及び比較例において、突起形成効率に及ぼすアルカリ土類金属酸化物の合計含有量の影響を示すプロット図である。

#### 【符号の説明】

- 1 ガラス基材
- 2 圧子
- 3 凹み面
- 4 圧縮応力付与部
- 5 凸形状
- 6 変質層
- 7 変質層表面
- 8 圧子
- 9 圧縮応力付与部
- 10 ストライプ状凸形状
- 11 変質層
- 12 圧縮応力付与部以外の部分
- 12' 平坦部
- 12'' 平坦部
- 13 圧縮応力付与部
- 13' 凸部

13° 凸部  
14 ガラス基材

25

(14)

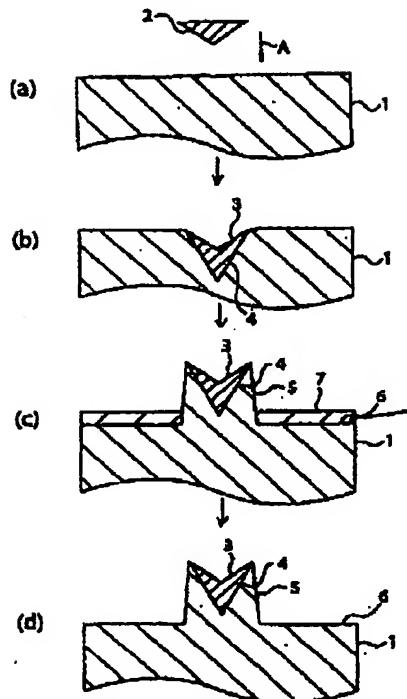
特開2003-73145

26

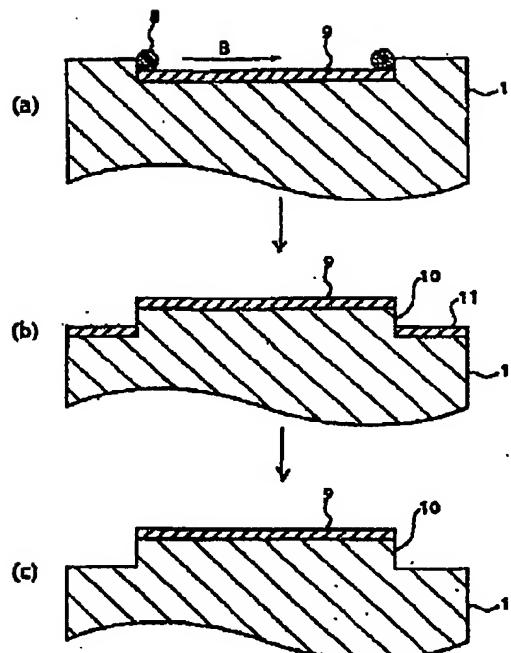
\* 15 変質層

\*

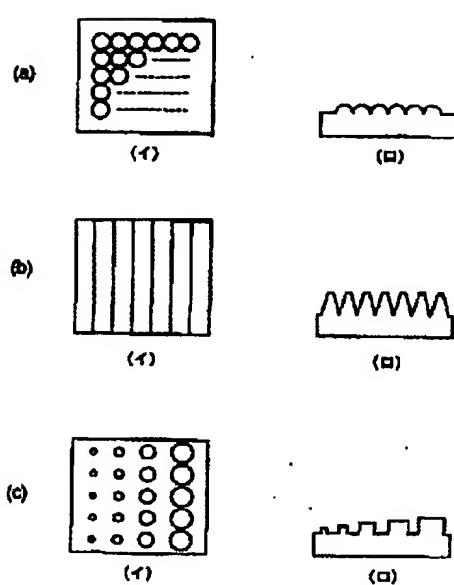
【図1】



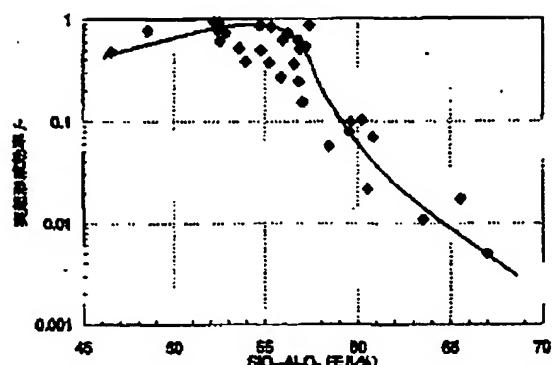
【図2】



【図4】



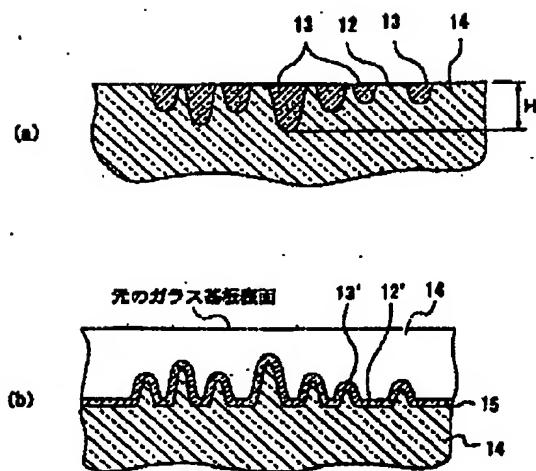
【図5】



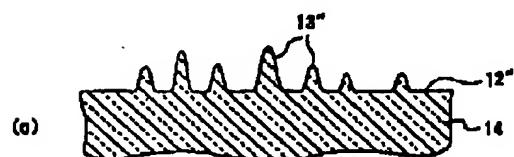
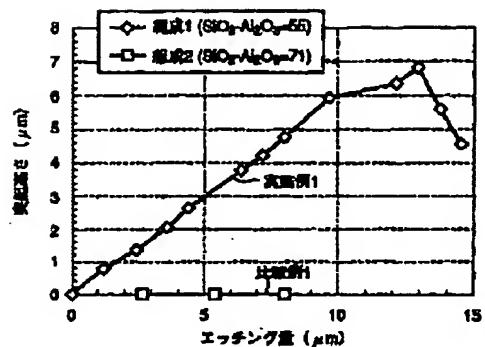
(15)

特開2003-73145

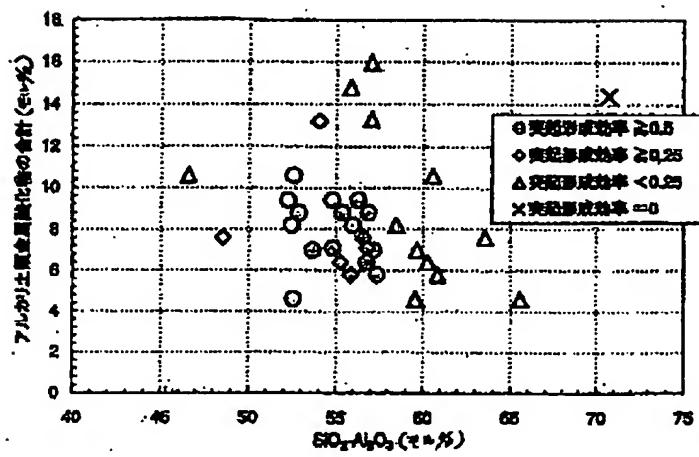
【図3】



【図6】



【図7】



(16)

特開2003-73145

## フロントページの読み

(51)Int.Cl. 識別記号 F I テーマコード(参考)  
 G 02 B 3/00 G 02 B 3/00 Z

(72)発明者 三谷 一石 F ターム(参考) 4G059 AA11 AB01 AB05 AB07 AB11  
 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 AC01  
 日本板硝子株式会社内 4G062 AA04 BB01 BB03 CC10 DA06  
 (72)発明者 斎藤 靖弘 DA07 DB02 DB03 DC04 DD01  
 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 DE03 DF01 EA03 EB03 EB04  
 日本板硝子株式会社内 EC01 ED02 ED03 EE02 EE03  
 EF01 EG03 EG04 FA01 FB03  
 FC01 FD01 FE01 FF01 FG01  
 FH01 FJ01 FK03 FL01 GA01  
 GA10 GB01 CC01 GD01 GE01  
 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09  
 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20  
 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10  
 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10  
 MM02 NN34